

В. П. Кладько

Институт физики полупроводников НАН Украины
Украина, 252028 Киев-28, просп. Науки, 45

ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ДЛИНАМИ ВОЛН ДЛЯ КВАЗИЗАПРЕЩЕННЫХ ОТРАЖЕНИЙ И КОНТРОЛЬ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОСТИ В БИНАРНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ

Изучено влияние структурных дефектов и отклонения от стехиометрии на характер рассеяния рентгеновского излучения в широком интервале длин волн при использовании квазизапрещенных отражений. Установлено, что в большинстве случаев для анализа величины интегральной интенсивности можно использовать выражения кинематической теории рассеяния излучений. Проанализированы возможности и недостатки существующих методик контроля нестехиометричности монокристаллов. Предложен новый метод контроля, основанный на анализе интенсивностей вблизи К-краев поглощения компонентов кристалла.

Досліджено вплив структурних дефектів і відхилення від стехіометрії на характер розсіяння рентгенівських променів в широкому інтервалі довжин хвиль при використанні квазізаборонених рефлексів. Встановлено, що в більшості випадків для аналізу величини інтегральної інтенсивності можна використовувати формули кінематичної теорії розсіяння випромінювань. Проаналізовано можливості і недоліки існуючих методик контролю нестехіометричності монокристалів. Запропоновано новий метод контролю, котрий базується на аналізі інтенсивностей поблизу К-країв поглинання компонентів кристала.

An influence of structure defects and deviation from the nonstoichiometry on the X-ray diffraction character with different wave lengths for quasi-forbidden reflections is studied. It is found that equations of the kinematical theory can be used to analyse integrated intensities. The possibilities and limitations of methods for a control of the nonstoichiometry of single crystals are analysed. The new method of such a control is proposed on the base of analysis of intensities near the K-edges of absorption for crystal components.

Ключевые слова: квазизапрещенные отражения, стехиометрия, К-край поглощения.

Структурные дефекты, возникающие в процессе выращивания слитков, в значительной степени являются причиной деградиционных явлений и более низкого выхода приборов. В этой связи возникает задача развития и совершенствования методов исследования структурного совершенства бинарных кристаллов, особенно неразрушающих методов. В первую очередь к ним должны быть отнесены рентгенодифрактометрические методы, которые, в отличие от топографических, позволяют выявлять весьма слабые искажения: примесные и вакансионные кластеры, дислокационные пет-

ли малого радиуса [1]. Наибольший интерес представляет, однако, изучение точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов, антиструктурных дефектов), влияние которых на оптические и электрические свойства велико. К сожалению, присутствие в кристаллической решетке точечных дефектов в общем случае оказывает весьма слабое влияние на характер рассеяния рентгеновских лучей. Использование квазизапрещенных отражений в бинарных кристаллах существенно расширяет возможности исследования дефектов структуры, связанных с неоднородностью химического состава

[2—4]. Целью настоящего сообщения является обзор результатов, полученных в последнее время в данном направлении, анализ особенностей дифракции рентгеновских лучей для квазизапрещенных отражений и дальнейшее развитие экспериментальных методик контроля нестехиометричности кристаллов.

Рассмотрим основные дифракционные эффекты, которые возникают в искаженной кристаллической среде. Теория рассеяния излучений кристаллическими телами выделяет два подхода в анализе указанных эффектов: динамический и кинематический. В первом случае существенным является учет взаимодействия падающей и рассеянной волн, которые имеют место в высокосовершенных кристаллах. Кинематический подход используется в сравнительно искаженных — мозаичных кристаллах, содержащих высокую плотность дислокаций. В рамках кинематического подхода, детально проанализированного Кривоглазом [5], рассматриваются следующие важнейшие дифракционные эффекты в искаженной кристаллической решетке. По сравнению с совершенным кристаллом интенсивности дифракционных максимумов I_R ослабляются пропорционально статическому фактору Дебая—Валлера $\exp(-L)$, угловое их положение смещается благодаря образованию усредненной по смещениям кристаллической решетки и возникает диффузный фон, интенсивность I_D которого зависит от характера полей деформации, типа и концентрации дефектов. Раздельный анализ эволюции дифракционных максимумов и диффузного фона при варьировании дефектной структуры кристалла позволяет определить важнейшие дифракционные параметры, характеристики полей деформации, тип дефектов (размер, концентрацию). Суммарная полная интенсивность $I_{\Sigma}^K = I_R + I_D$, рассеянная кристаллом, от характеристик кристалла не зависит.

В отличие от кинематического случая полная интенсивность в случае динамического рассеяния совершенным кристаллом I_{Σ}^R , которая, согласно Молодкину [6], также состоит из брэгговской и диффузной составляющих, является функцией структурного совершенства

кристалла. Интенсивность, рассеянная реальным кристаллом I_{Σ}^R , как правило, находится в промежутке между двумя рассмотренными случаями идеально-мозаичного I_{Σ}^K и идеально-го I_{Σ}^D кристаллов ($I_{\Sigma}^K > I_{\Sigma}^R > I_{\Sigma}^D$). Анализируя I_{Σ}^R , можно определить важнейшие характеристики структурного совершенства ($\exp(-L)$ и коэффициент потерь энергии за счет диффузного рассеяния μ_{ds}). В бинарных кристаллах I_{Σ}^R кроме $\exp(-L)$ и μ_{ds} зависит также и от характеристик однородности химического состава (концентрации и размера преципитатов компонентов, степени отклонения состава от стехиометрического $c_{\alpha} - c_{\beta}/c_{\alpha}$, где c_i — эффективная концентрация компонента в кристалле). Таким образом, если возникает задача определения параметров структурного совершенства в реальных кристаллах, то она существенно осложняется, поскольку все вышеперечисленные дефекты оказывают влияние на интенсивность дифрагированных рентгеновских лучей.

Уникальная, но сравнительно простая методика изучения точечных дефектов (отклонения от стехиометрии) в кристаллах A^3B^5 недавно была показана в работах [2, 7]. Фуджимото [2] предложил использовать измерение интегральной интенсивности брэгговского дифракционного пучка при квазизапрещенном отражении 200 в кристаллах GaAs. Структурный фактор такого отражения выражается через концентрации компонентов в подрешетках c_{Ga} и c_{As} :

$$F_{200} = 4[c_{Ga}(f + f' + if'')_{Ga} \exp(-M_{Ga}) - c_{As}(f + f' + if'')_{As} \exp(-M_{As})], \quad (1)$$

где f_i, f'_i, f''_i — атомные формфакторы i -го компонента и их поправки за счет аномальной дисперсии, а M_i — температурный фактор Дебая—Валлера. Поскольку $f_{Ga} \approx f_{As}$, то их разность близка к единице и незначительные изменения в концентрациях $c(c_{Ga} - c_{As})/c_{As} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ могут вызвать заметные вариации интенсивности (0,1 %) для различных излучений.

Из-за малой величины структурного фактора F_{200} для ряда характеристических длин волн (CuK_{α} , MoK_{α} , AgK_{α}), а также влияния других

дифракционных параметров, различие между величинами интегральных интенсивностей, рассчитанных в приближении рассеяния совершенным и мозаичным кристаллом, оказывается весьма малым. Отношение этих величин $I_{\Sigma}^K / I_{\Sigma}^D$ для указанных длин волн для квазизапрещенного рефлекса 200 равно соответственно 1,10, 1,01, 1,03. В то же время такие отношения для рефлекса 400 (структурного) соответственно равны 7,0, 3,9, 5,5. Из этого факта вытекает, что дефекты структуры не оказывают заметного влияния на интенсивность дифракционного максимума 200, что создает благоприятные условия для изучения отклонения от стехиометрии. Поэтому исследования состава можно проводить как в совершенном, так и в реальном, содержащем, например, дислокации, кристаллах. В этой связи интересно отметить, что в [3], как и в [8], была установлена корреляция между характером распределения плотности дислокаций и величиной $c_{As} - c_{Ga}$ (рис. 1). Подобные профили наблюдались авторами и для других физических параметров (удельного сопротивления, подвижности, фотолюминесценции). Отмеченные факты указывают на связь отклонений от стехиометрии с упомянутыми выше параметрами. Однако корреляцию между плотностью дислокаций и параметром нестехиометрии можно трактовать и как увеличение первичной экстинкции в кристалле. Вопросу выявления характера зависимости распределения интегральной интенсивности квазизапрещенных отражений от плотности дислокаций посвящена работа [9]. Полученные в работе формы распределения интегральной интенсивности объясняются на основе обогащения решетки кристалла анионным компонентом при увеличении плотности дислокаций, учитывая противоположное соотношение величин факторов рассеяния А- и В-подрешеток в GaAs и InAs. Эти результаты являются прямым доказательством влияния изменения стехиометрии на интенсивности квазизапрещенных отражений.

В работе [10] установлен критерий перехода от динамического к кинематическому режиму рассеяния рентгеновских лучей для квазизапрещенных отражений и показано, что при плотности дислокаций $\sim 10^3 \text{ см}^{-2}$ в кристаллах

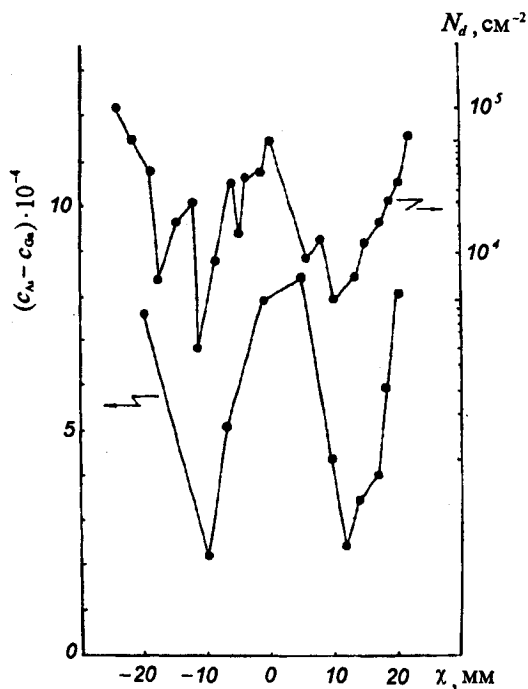


Рис. 1. Корреляция в распределении плотности дислокаций N_d и параметра нестехиометрии по пластине GaAs [2]

GaAs рассеяние описывается кинематической теорией. Это позволило нам в дальнейших расчетах пользоваться формулами кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей.

Авторами [11] была предпринята попытка изучения влияния упругого изгиба на величину интегральной интенсивности квазизапрещенных отражений. Основной результат работы сводится к учету влияния распределения точечных дефектов под действием полей упругих деформаций на интегральную интенсивность квазизапрещенных отражений.

Анализ этих работ показал, что несмотря на наглядную физическую интерпретацию полученных результатов, существуют трудности при определении параметра нестехиометричности без учета модели твердого раствора.

Автором [8] на основе выводов кинематической теории брэгговского рассеяния рентгеновского излучения рассчитаны теоретические зависимости интегральной интенсивности квазизапрещенных рефлексов от величины отклонения от стехиометрии (типа точечных дефектов, их концентрации и локализации в решетке) и дифракционных условий. Показано, что эти

зависимости имеют линейный характер и принципиально различаются для дефектов Шоттки и Френкеля. В последнем случае тангенс угла наклона прямой $I_{\Sigma}^R = f(c_{\alpha} - c_{\beta})$ зависит от местоположения междоузельных атомов в неэквивалентных порах решетки сфалерита.

Фукумачи [12] для случая Брэгга, а позднее авторы [13] для случая Лауэ отметили, что чувствительность к слабым отклонениям от стехиометрического состава может быть дополнительно увеличена при использовании длин волн, где существенно влияние аномальной дисперсии.

В связи с рассмотренными в [13] особенностями рассеяния излучений вблизи K -краев поглощения в случае лауэ-дифракции должны быть сделаны следующие замечания. Во-первых, отсутствуют точные значения дисперсионных поправок к функциям атомного рассеяния f для различных длин волн, что делает оценку степени нестехиометричности затруднительной. Во-вторых, поскольку поправки Δf вблизи λ_k могут достигать больших значений, F_h для таких длин волн могут резко уменьшаться, что будет означать возрастание экстинкционной длины до размера образца t_0 . Последнее означает переход рассеяния в кинематический режим и, следовательно, потерю чувствительности к структурным дефектам. Этот факт позволяет однозначно интерпретировать результаты анализа нестехиометричности монокристаллов. Однако сложности измерения интенсивности с точностью $\sim 0,01\%$, влияние многоволновых пиков и кратных гармоник делают этот метод практически непригодным для количественных оценок нестехиометричности кристаллов. Для решения задачи контроля нестехиометричности по целому ряду причин более предпочтительной является геометрия на отражение (случай Брэгга). Во-первых, реализация условия $\mu t < 1$ в геометрии Лауэ сопряжена с большими техническими трудностями (получение тонких $t_0 = 50$ мкм, особенно сильнопоглощающих кристаллов). Во-вторых, увеличение толщины кристаллов приводит к соотношению $t/\lambda \gg 1$ (λ — экстинкционная длина) и интегральная интенсивность будет являться функцией структурного совершенства кристалла.

В настоящей работе предлагается методика, свободная от этих недостатков. Для квазизапрещенных отражений типа $h + k + l = 4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$, hkl — индексы Миллера) выражение для F_h в стехиометрическом бинарном кристалле АВ принимает вид

$$F_h = 4[(f_A - f_B + \Delta f'_A - \Delta f'_B) + i(\Delta f''_A - \Delta f''_B)]. \quad (2)$$

Используя (1) и (2), выражение для нормализованной интегральной интенсивности можно записать в кинематическом приближении в виде

$$I = 16[(f_A - f_B + \Delta f'_A - \Delta f'_B)^2 + (\Delta f''_A - \Delta f''_B)^2]. \quad (3)$$

Рассмотрим теперь выражение для F_h и интенсивности в случае кристаллов с дефектами Шоттки при избытке компонента А ($AB_{1-x}[V_B]_x$) [8]:

$$F_h = 4[(f_A - (1-x)f_B), \quad (4)$$

$$I = 16[(f_A - f_B + \Delta f'_A - \Delta f'_B + x(f_B + \Delta f'_B))^2 + (\Delta f''_A - \Delta f''_B + x \Delta f''_B)^2], \quad (5)$$

где x — концентрация вакансий компонента В.

Поскольку дисперсионные поправки являются функциями длины волны рентгеновских лучей, то интегральная интенсивность будет функцией длины волны и концентрации дефектов. Расчет зависимостей $I = f(\lambda, x)$ проводился в широком интервале длин волн, включая K -края поглощения компонентов кристаллов GaAs. В расчетах использовались значения функций атомного рассеяния из [14], а дисперсионные поправки рассчитывались по формулам Хенля.

На рис. 2 приведены зависимости интегральной интенсивности как функции длины волны для разных концентраций вакансий As в GaAs. Анализ зависимостей (см. вставку) показывает, что положение минимума интенсивности в коротковолновой области K -края поглощения является чувствительным к изменению стехиометрии кристалла. Расчеты показывают, что изменение концентрации вакансий As на 1% приводит к смещению положения минимума интенсивности вблизи K -края на 0,01 Å. Из рисунка также следует, что при-

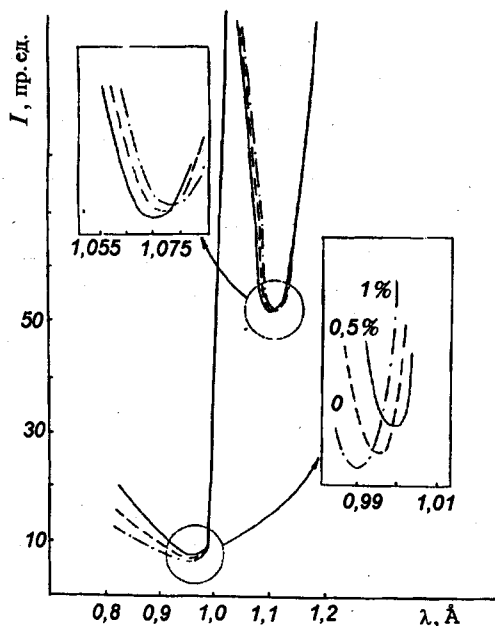


Рис. 2. Зависимость интенсивности от длины волны и концентрации вакансий мышьяка вблизи K -краев поглощения GaAs

Отсутствие в кристалле вакансий смещает минимумы интенсивности вблизи K -краев Ga и As в противоположных направлениях по отношению к стехиометрическому. Поэтому чувствительность метода значительно увеличивается при измерении расстояния между минимумами интенсивности в коротковолновых областях K -краев поглощения. На рис. 3 приведены зависимости изменения положения минимума интенсивности вблизи K -края поглощения As и изменения расстояния между минимумами от концентрации вакансий As в кристалле. Расчеты показывают, что положения максимумов интенсивности в длинноволновых областях K -краев являются малочувствительными к изменениям стехиометрии. Этот вывод легко объяснить, если учесть, что дисперсионные поправки в коротковолновой области становятся соизмеримыми с функциями атомного рассеяния, а в длинноволновой — скачком уменьшаются.

Аналогичные расчеты проведены и для других типов точечных дефектов (междоузельные атомы, антиструктурные дефекты и примеси).

На рис. 4 приведены характерные спектры распределения интенсивности вблизи K -краев поглощения атомов GaAs как функции длины

волны, измеренные в различных областях кристалла.

Описанными выше методами было изучено поведение точечных дефектов в различных бинарных соединениях. В частности, в [15] изучалось влияние лазерного ИК-облучения на трансформацию в системе точечных дефектов в полупроводниковых кристаллах GaAs, InAs. Авторами [7] изучалось влияние механической обработки поверхности монокристаллов на распределение точечных дефектов на рабочей поверхности (эффект дальнего действия).

Таким образом, предлагаемая методика контроля нестехиометричности монокристаллов имеет целый ряд преимуществ перед существующими: исключает операцию измерения интегральной интенсивности с точностью 0,01 %, устраняет сложности с учетом влияния на интенсивность многоволновых пиков и кратных гармоник. Причем точность определения параметра нестехиометрии не уступает ранее известным методам и составляет, в частности, для GaAs $(c_{As} - c_{Ga})/c_{As} = 1,3 \cdot 10^{-5}$. Брэгговский вариант методики, как уже отмечалось, оказывается более предпочтительным. Во-первых, по причинам, указанным выше. Во-вторых, несмотря на то, что для некоторых полупроводников отношение $I_{\Sigma}^K/I_{\Sigma}^R$ (в частности для InP, GaP, InAs) намного больше, чем для GaAs, однако параметр $t_{пр}/\Lambda < 1$

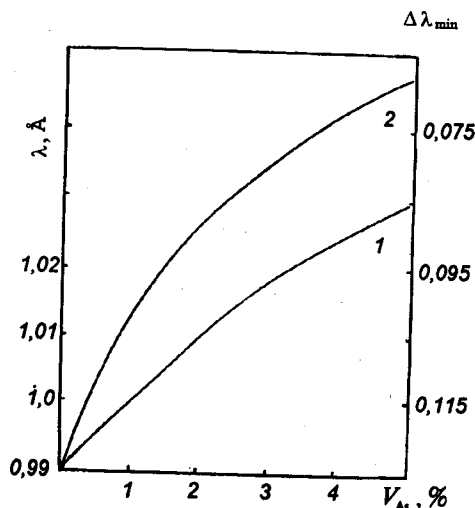


Рис. 3. Зависимость изменения положения минимума интенсивности вблизи K -краев поглощения As (1) и расстояния между минимумами (2) от концентрации вакансий As

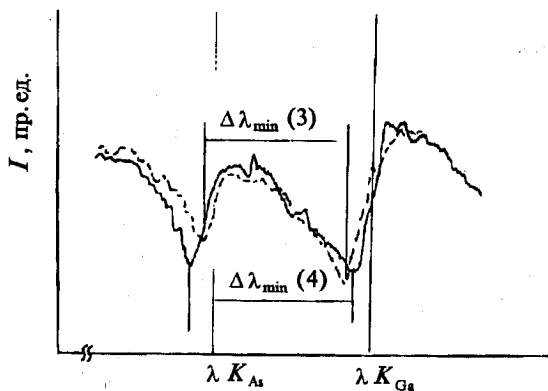


Рис. 4. Экспериментальные спектры распределения интенсивности вблизи K -краев поглощения GaAs, снятые в разных областях кристалла

($t_{\text{пр}} = 1/\mu$ — глубина проникновения рентгеновских лучей в кристалл) за счет большего значения нормального коэффициента фотоэлектрического поглощения μ и рассеяние рентгеновских лучей описывается кинематическим приближением. Это значительно расширяет круг исследуемых материалов.

1. Даценко Л. И., Молодкин В. Б., Осинковский М. Е. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами. — Киев: Наук. думка, 1988.
2. Fujimoto I. // Jap. J. Appl. Phys. — 1984. — 23, No. 5. — P. L287.

3. Fujimoto I. // Mater. Sci. and Eng. — 1992. — 14. — P. 426.
4. Fujimoto I. // Jap. J. Appl. Phys. — 1986. — 25, No. 2. — P. 291.
5. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. — Москва: Наука, 1967.
6. Молодкин В. Б. Динамическая теория рассеяния излучений кристаллами с макроскопически однородно распределенными дефектами произвольного типа: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / АН УССР. Ин-т металлофизики. — Киев, 1984.
7. Кладько В. П., Крыштаб Т. Г., Семенова Г. Н. // Письма в ЖТФ. — 1992. — 18, № 24. — С. 1.
8. Кладько В. П. // УФЖ. — 1994. — 39, № 3. — С. 330.
9. Кладько В. П. // УФЖ. — 1997. — 42, № 9. — С. 1102.
10. Кладько В. П., Крыштаб Т. Г., Хромяк К. Я., Фомин А. В. // УФЖ. — 1990. — 35, № 4. — С. 594.
11. Кладько В. П., Крыштаб Т. Г. // УФЖ. — 1989. — 34, № 9/10. — С. 1574.
12. Fukutachi T., Hosoja S. // Acta crystallogr. A. — 1975. — 31, No. 2. — P. 215.
13. Кладько В. П., Крыштаб Т. Г., Даценко Л. И. // Кристаллография. — 1989. — 34, № 5. — С. 1083.
14. International Tables for X-Ray Crystallography. — Birmingham: Kynoch Press, 1974. — Vol. 4.
15. Кладько В. П., Пляцко С. В. // Письма в ЖТФ. — 1996. — 22, № 2. — С. 32.

Получено 26.03.1997